

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-220267

(43)Date of publication of application : 27.09.1991

(51)Int.Cl.

C09B 67/42

D06P 1/34

(21)Application number : 02-000002

(71)Applicant : IHARA CHEM IND CO LTD

DEN MATERIAL KK
KOSUMETEKUNO:KK

(22)Date of filing : 04.01.1990

(72)Inventor : SHIMOYAMA SUSUMU

NODA HIROKO
MAEDA UJIYOU
SHIMOYAMA YU
KATAOKA KUNIO
ETO EIICHI
GOTOU MIEKO
HARA YOSHIE
SHIMOYAMA SATORU
MAEDA KEIKO
KONYA KAZUMI

(30)Priority

Priority number : 63334712 Priority date : 29.12.1988 Priority country : JP

(54) PREPARATION AND USE OF BLACK COLORANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a black colorant having a high safety, a good fastness, and a very low lightness by treating chitosan with a gromwell root colorant.

CONSTITUTION: Chitosan is treated with a gromwell root colorant to give a black colorant which has a very low lightness and may be powdery, gelled, or liq. The gelled black colorant, when brought into contact with an aq. alkali soln., gives a finely powdered black colorant, which is also obtd. by forming the gelled black colorant into a black film and powdering the film. Dyeing a finely powdered, natural or synthetic polymer material with the gelled black colorant also gives a finely powdered black colorant. The gelled or liq. black colorant can dye a natural or man-made fiber, and can modify black iron oxide by fixing the colorant to the surface of the oxide.

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-220267

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月27日

C 09 B 67/42
D 06 P 1/34

A 7433-4H
7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全21頁)

⑭ 発明の名称 黒色着色材の製造方法およびその応用

⑯ 特 願 平2-2

⑰ 出 願 平2(1990)1月4日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月29日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-334712

㉑ 発 明 者 下 山 進 埼玉県蓮田市井沼934番地の14
㉒ 発 明 者 野 田 裕 子 神奈川県厚木市岡田1830番地の5
㉓ 発 明 者 前 田 雨 城 京都府京都市下京区万寿寺通醒ヶ井東入小泉町85
㉔ 出 願 人 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
㉕ 出 願 人 デンマテリアル株式会社 東京都渋谷区代官山町4番1号
㉖ 出 願 人 株式会社コスメテクノ 東京都新宿区下落合3丁目15番22号
㉗ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

黒色着色材の製造方法およびその応用。

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) キトサンを紫根の色素で処理することを特徴とする黒色着色材の製造方法。
- (2) キトサンとして水不溶性キトサンを用いて、微粉末状の黒色着色材を得る請求項(1)に記載の黒色着色材の製造方法。
- (3) キトサンとしてゲル状のキトサン塩を用いて、ゲル状の黒色着色材を得る請求項(1)に記載の黒色着色材の製造方法。
- (4) キトサンとして水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を用いて、液状の黒色着色材を得る請求項(1)に記載の黒色着色材の製造方法。
- (5) 水溶性のナトリウム塩、カリウム塩、マグネ

シウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ジルコニウム塩、鉄塩、ニッケル塩、アルミニウム塩またはケイ酸塩の存在下に処理する請求項(1)に記載の黒色着色材の製造方法。

- (6) 請求項(3)記載の方法によって得られるゲル状の黒色着色材をアルカリ水溶液に接触させることを特徴とする微粉末状の黒色着色材を製造する方法。
- (7) 請求項(3)記載の方法によって得られるゲル状の黒色着色材で黒色薄膜を形成させ、次いでこれを粉砕することを特徴とする微粉末状の黒色着色材を製造する方法。
- (8) 微粉末状の天然または合成高分子物質を請求項(3)または請求項(4)記載の方法によって得られるゲル状または液状の黒色着色材で染着することを特徴とする微粉末状の黒色着色材を製造する方法。
- (9) 水溶性のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ジルコニウム塩、鉄塩、ニッケル塩、アルミニウム塩

またはケイ酸塩の存在下に染着する請求項(8)に記載の黒色着色材の製造方法。

00 天然または人造繊維を請求項(3)または請求項(4)記載の方法によって得られるゲル状または液状の黒色着色材で染着することを特徴とする繊維の染色方法。

01 水溶性のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ジルコニウム塩、鉄塩、ニッケル塩、アルミニウム塩またはケイ酸塩の存在下に染着する請求項00に記載の染色方法。

02 請求項(3)または請求項(4)記載の方法によって得られるゲル状または液状の黒色着色材を黒酸化鉄の表面に固着することを特徴とする黒酸化鉄の改質方法。

03 水溶性のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ジルコニウム塩、鉄塩、ニッケル塩、アルミニウム塩またはケイ酸塩の存在下に固着する請求項02に記載の改質方法。

(従来技術)

紫根の色素は、植物のムラサキ〔学名：Lithospermum erythrorhizon Sibold et Zuccarini — (Lithospermum officinale Linne var. erythrorhizon Maimowicz) (Borraginaceae)〕の根から抽出され、我が国では古来より最高位の「色」であった「紫色」を染める貴重な染料として用いられてきた色素で、変色しにくく、耐熱、耐酸化性、耐光性のよい染料として知られ、この紫根の色素は安全性が高く、食品および化粧品用の色素としても用いられており、現に化粧品分野では、粘膜に使用できる色素として、口紅、アイシャドー等の色材として使用されている。

しかしながら、紫根の色素から黒色着色材を製造することは知られていない。

従来の黒色着色材としては、カーボンブラックや黒酸化鉄等の無機顔料、アニリンブラックのような有機顔料、黒色401号のようなタール系色素、および各種の染料がある。

しかし、これらの顔料や色素は、安全性、許容

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、黒色着色材の製造方法およびその応用、特にその黒色着色材を用いて微粉末状高分子黒色着色材を製造する方法、繊維を染色する方法および黒酸化鉄の改質方法に関する。

さらに詳しくは、本発明は、無彩色における完全な黒を明度0(N0)とし完全な白を明度10(N10)として明るさの知覚の差が等歩度になるように分割したマンセル色票系の明度スケールに従って表せば、明度1(N1)に相当するかそれに近い黒色で、非常に低明度の微粉末状、ゲル状あるいは液状の黒色着色材の製造方法を提供する。

また、本発明は、天然もしくは合成高分子を基材とする微粉末状の黒色着色材の製造方法および繊維の染色方法を提供する。

さらには、本発明は、黒色着色材として使用されてきた黒酸化鉄(四三酸化鉄)の改質方法を提供する。

される使用範囲、あるいは黒色着色材として期待される明度(黒味)の面で充分満足できるとは言えない。

天然または合成高分子等の基材から微粉末の黒色着色材あるいは黒色繊維を得るために使用される従来の黒染染料は、その染色方法において、クロムのような重金属を使用しなければならず、また界面活性剤等の副資材が必須で、なかには被染色物に損傷を与える染法もある。総じて簡易な染色方法では目的とする黒色着色材あるいは黒色繊維を得ることができない。

カーボンブラックには、天然ガスまたは石油系・石炭系重質炭化水素油を反応炉の中で連続的に不完全燃焼させることによって得られるファーネス型ブラック(Furnace Black)と天然ガスまたは炭化水素ガスを小さな炎として燃やして、炎をチャンネル鋼の底面に接触させ、連続的に炎分解した炭素を採取することによって得られるチャンネル型ブラック(Channel Black)があるが、ファーネス型のものは発癌性物質であるベンズピレ

ンを含有するとの報告があり、我が国の化粧品分野ではチャンネル型のものしか使用できず、アメリカでは両者とも使用を禁止されており、安全性の高い黒色着色材とは言えない。

鉄黒(iron black)と言われる黒酸化鉄(四三酸化鉄 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)は、黒色着色材としては十分に満足できる低明度の黒色を呈するものではない。

アニリンブラックのような有機顔料は、安全性の面から医薬品や化粧品には使用することが許されていない。

タール系色素は、これも人体に対する有害性の懸念があり、使用出来る範囲が厳しく規制されている。例えば、タール系色素のナフトールブルーブラックを硫酸アルミニウムでレーキした黒色401号は、粘膜部分に塗布する製品には使用することができず、その使用は著しく制約される。さらに、黒酸化鉄等の無機黒色着色材に比べると一般に堅牢度が劣り、中性条件下でも僅かに水に溶出する欠点がある。

毛などは損傷する欠点があり、特定の品目のみに対して現在使用されているにすぎない。クロムブラックP2BおよびクロムブラックTは、いずれもクロム染料であり、それを用いる染色には、重クロム酸塩を用いて繊維その他の染色基材上にクロム錯体を形成させる染法が採られる。これらのクロム染料は、クロムという重金属の使用を避けることができない点で有利ではない。

また、リアクティブブラックBは、反応染料であり、他の多くの反応染料と同様に、染色後の洗浄に多くの時間とエネルギーが必要である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、従来の黒色着色材および黒色着色材を得るための従来方法が持っている前記のような欠点を克服し、安全性が高く、良好な堅牢度を有する極めて低明度の黒色着色材および黒色繊維の製造方法、ならびに黒酸化鉄の改質方法を提供するにある。

天然または合成高分子等の基材から微粉末の黒色着色材あるいは黒色繊維を得るために、従来使用された黒染染料には、羊毛、絹、ナイロン等の基材を黒色に染色する染料として使用されるアシッドファーストブラックVLG(カラーインデックス名およびナンバー: C.I. Acid Black 25、以下同様に記載する。)、アシッドブラックWA(C.I. Acid Black 52)、クロムブラックP2B(C.I. Mordant Black 7)およびクロムブラックT(C.I. Mordant Black 11)等があり、さらに綿、レイヨン等の基材を黒色に染色する染料として使用されるリアクティブブラックーB(C.I. Reactive Black 5)等がある。アシッドファーストブラックVLGは、ミーリング型酸性染料であって、副資材として非イオンまたは両性界面活性剤の添加を必要とし、染料の分子量が比較的大きいため粗い繊維の染色には適するが、微粉末状の基材には馴染まない。また、アシッドブラックWAはクロム錯塩の1:1型金属錯塩染料で一浴で染色できるが、pH2前後で染色されるために、羊

(課題を解決するための手段)

本発明は、キトサンを紫根の色素で処理することとを特徴とする黒色着色材の製造方法を提供する。この着色材は粉末状、ゲル状または液状である。

本発明は、他の一面において、上記ゲル状の黒色着色材をアルカリ水溶液に接触させることを特徴とする、微粉末状の黒色着色材を製造する方法を提供する。

本発明は、さらに他の一面において、上記ゲル状の黒色着色材で黒色薄膜を形成させ、次いで、これを粉砕することとを特徴とする、微粉末状の黒色着色材を製造する方法を提供する。

本発明は、さらに他の一面において、微粉末状の天然または合成高分子物質を上記のゲル状または液状の黒色着色材で染着することとを特徴とする微粉末状の黒色着色材を製造する方法を提供する。

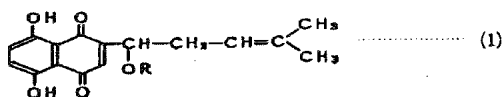
本発明は、さらに他の一面において、天然または人造繊維を上記のゲル状または液状の黒色着色材で染着することとを特徴とする繊維の染色方法を提供する。

本発明は、さらに他の一面において、上記のゲル状または液状の黒色着色材を黒酸化鉄の表面に固着することを特徴とする黒酸化鉄の改質方法を提供する。

D-グルコサミンが β -(1,4)-結合した化学構造を有するキトサンを紫根の色素で処理すると、驚くべきことに、紫色を呈する色素とされていた紫根の色素を用いたにもかかわらず、キトサンは黒色に染着される。

本発明において用いられる紫根の色素は、ムラサキの根(紫根)から抽出した紫根の色素抽出物またはムラサキの細胞培養によって得られるシコニンもしくは合成されたシコニンのいずれでもよい。

天然の紫根には一般式(1)



ケトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクレン、パークレン、ベンゼン、トルエン等の通常の有機溶媒をあげることができる。

このようにして、乾燥したムラサキの根から約4~5% (W/W%) 紫根の色素抽出物が得られる。この紫根の色素抽出物にはシコニンおよびイソブチルシコニン、 β 、 β -ジメチルアクリルシコニン、アセチルシコニン、テラクリルシコニン、 β -ヒドロキシイソバレルールシコニン等のシコニン系化合物からなる色素が含まれている。その他、水溶性の脂肪酸および吉草酸等の夾雑物が含まれており、この夾雑物による臭気は紫根の特異臭となっている。

したがって、抽出温度を高くして抽出時間を長くするとこの夾雑物も増加するので、抽出温度および抽出時間は、室温で2日ないし3日間前後が適当である。また、紫根の特異臭を特に嫌う場合には、得られた紫根の色素抽出物をさらに精製して得られる紫根の色素を用いることが好ましい。

で表されるシコニン系化合物が含まれる。式(1)中のRは水素または有機基である。式(1)中のRが水素原子であるものがシコニンであり、その他のシコニン系化合物は-O-Rがエステルを形成して存在している。

本発明において用いられる紫根の色素抽出物は、通常、乾燥したムラサキの根を細かく砕いて円筒容器に取り、これに砕いたムラサキの根が十分に浸漬する量の抽出溶媒を加えて、2日ないし5日間放置した後、抽出溶液を濾過してムラサキの根を分別し、次いで得られた濾液を濃縮し、色素を抽出するために用いた溶媒を蒸留除去することによって得られる濃縮物である。

紫根の色素を抽出するために用いる抽出溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチル

紫根の色素抽出物から水溶性の夾雑物を取り除きシコニン等の色素成分のみを分割して取り出すための精製方法としては、抽出物をシリカゲルクロマトグラフィーやフロリジル(FLORESIL、フロリジル社登録商標、活性化ケイ酸マグネシウム)で処理する方法を採用することができる。

上記シリカゲルクロマトグラフィー等による精製を行う際に用いられる溶離液としては、比較的極性が低く、しかもシコニン系化合物の中には熱に不安定なものがあることから、濃縮時の減圧沸点が50℃/10~30mmHgを越えない有機溶媒が好ましい。例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクレン、パークレンなどの塩素化炭化水素類、およびトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素などが好適である。

上記のようにして精製された紫根の色素抽出物を用いれば、脱アセチル化度が多少低くても目的とするキトサン類の黒色化を行うことができ、さらに脱アセチル化度の高いキトサン類とこの精製色素を用いれば、明度が低く黒味の強い目的物を

得ることができる。

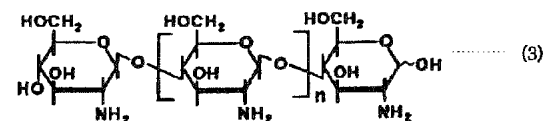
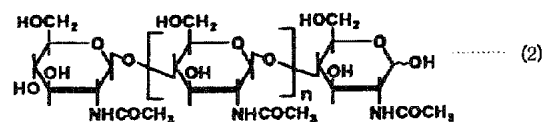
また、ムラサキの細胞培養によって得られるシコニン、ムラサキの切り口から生成したカルス（無定形の細胞集塊）の酵素処理により得られるプロトプラスト（原形質体）からシコニンの生産性が高い株を選択し、これを第一段の細胞増殖培地と第二段のシコニン生産培地からなる2段階培養生産プロセスによって生産される。このような細胞培養によるシコニンは既に商業生産されている。

さらに、合成シコニンは、ジヒドロナフタレンまたは2-ホルミル-1, 4, 5, 8-テトラメトキシナフタレンを原料として合成される。

本発明において用いられる、D-グルコサミンが β -(1,4)-で結合したキトサンは、カニやエビなど自然界に広く存在する甲殻類の殻キチン質から炭酸カルシウム等のミネラル分とタンパク質を除去して得られるキチンを水酸化ナトリウム等のアルカリで脱アセチル化したものである。

すなわち、甲殻類の殻キチン質からミネラル分とタンパク質を除去して得られるキチンは、下記

一般式(2)で表されるN-アセチル-D-グルコサミン残基が、多数 β -(1,4)-結合した長い直鎖状の構造をなす多糖である。本発明において用いるキトサンは、一般式(2)で示されるキチンの2位に結合したアセトアミド基部分を脱アセチル化してアミノ基とした、一般式(3)で表されるD-グルコサミンが多数 β -(1,4)-で結合した、長い直鎖状のセルロースに近似した構造を持つ、水に不溶な高分子（多糖）である。



キトサンの分子量は、甲殻類の殻キチン質から

ミネラル分とタンパク質を除去して、キチンを分離する際の処理条件やキチンをアルカリで脱アセチル化する際に、分子間のグリコシド結合がどの程度切断されているかによって異なるが、通常、100,000 ~ 350,000 の分子量を有している。

通常キトサンは100%脱アセチル化された物ではなく、多少のアセチル基を含んでいる。本発明において用いられるキトサンは、一般式(3)に表されるように、キチンの2位に結合するアセトアミド基部分が脱アセチル化されたキトサンの他、キチンの脱アセチル化の程度によって、その分子中に一般式(2)で表されるようなN-アセチル-D-グルコサミン残基が不特定に一部残存しているような部分脱アセチル化キトサンであってもよい。しかしながら、本発明において用いられるキトサンの脱アセチル化度は高い程好ましい。特に少なくとも90%近くまで脱アセチル化されているキトサンを用いることが好ましい。脱アセチル化度の高いキトサンを用いて、本発明を実施すれば、可視領域(380 ~ 780 nm)全域の光を充分に

吸収し、低明度の黒色着色材および黒色繊維ならびに改質された黒酸化鉄を得ることができる。

脱アセチル化度の低いキトサンを用いた場合は、310 nm ~ 400 nm (紫)、430 nm ~ 600 nm (緑) および600 nm以上 (赤) の長波長側の反射スペクトルが残る。この領域の反射スペクトルを消して可視領域(380 ~ 780 nm)全域の光を充分に吸収する黒色を得るには、紫根の色素による染色を何度か繰り返して行わなければならない。従って、後述するように、水溶性金属塩の存在下でキトサンの染色を行わなければならない。

本発明に従って、キトサンを紫根の色素で処理して黒色着色材を製造するに際し、キトサンとして水不溶性キトサンを用いると微粉末状の黒色着色材を得ることができ、キトサンとしてゲル状のキトサン塩を用いるとゲル状の黒色着色材を得ることができ、また水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を用いると液状の黒色着色材を得ることができる。

水不溶性キトサンとしては、分子量が 100,000 ~ 350,000前後の高分子の水不溶性キトサン、あるいはこのような高分子のキトサンを塩酸等の酸でさらに部分的に加水分解し低分子化するか、もしくは *Streptomyces* sp. No. 6 や *Penicillium islandicum* QN 7571等から生産されるキトサナーゼで酵素分解することによって低分子化した、分子量が 20,000 ~ 30,000 前後の中分子のキトサンが挙げられる。

ゲル状のキトサン塩は、上記の水不溶性キトサンを無機酸または有機酸の希釈水溶液に溶解して調製される。水不溶性キトサンを溶解する酸としては、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸、およびギ酸、シュウ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、アジピン酸等の有機酸が用いられる。酸の濃度は 0.5 ~ 5 % (W/V %) が好ましい。水不溶性キトサンを酸希釈水溶液に溶解していくと、溶液の粘度は増加しゲル状となる。従って、これらの酸希釈水溶液に溶解する水不溶性キトサンの濃度は、得られるゲルが流動性を有す

る限り制限はないが、水不溶性キトサンの酸希釈水溶液に対する溶解濃度は、0.5 ~ 3 % (W/V %) が好ましい。

水溶性キトサンとしては、水不溶性のキトサンを加水分解または酵素分解して、低分子化することによって得られる、分子量が 200 ~ 10,000の水溶性キトサンが用いられる。キトサンオリゴ糖としては、キトサンの重合度が 2 ~ 8 (前記一般式(3)中の n が 0 ~ 6) である、キトビオース、キトリオース、キトテトラオース、キトペンタオース、キトヘキサオース、キトヘプタオース、キトオクタオース等が挙げられる。D-グルコサミンはキチンを濃塩酸等で完全に加水分解することによって得られる。これらの水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖およびD-グルコサミンは、無機酸塩または有機酸塩の形態であってもよい。塩の形成に用いる酸としては、ゲル状のキトサン塩を調製するために用いた上記の無機酸または有機酸と同様の酸が用いられる。

水不溶性キトサンを紫根の色素で処理して微粉

末状の黒色着色材を得るには、通常、有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えて加熱した染浴中で、攪拌しながら、粉末状の水不溶性キトサンを染浴中に分散させることによって行われる。

染浴は、アルカリ性であることが好ましく、酸性であると水不溶性キトサンが溶解する。有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えた染浴の pH は、4 ~ 5 で弱酸性であるが、キトサンは遊離アミノ基に基づく緩衝能を自ら持っているため、染浴に水不溶性キトサンを投入すると、染浴の pH は都合よくアルカリ側に移行し pH 6 ~ 8 の範囲に調製される。従って、アルカリ水溶液等で pH を調製することなく、キトサンを水不溶性のままに染着することができる。

所定温度で所定時間染着すると染浴中の水不溶性キトサンは、黒色に変化する。黒色化したキトサンを濾過分取し、乾燥し、湿式粉碎機等で粉碎することによって、目的とする微粉末の黒色着色材を得ることができる。得られる黒色着色材は微粉

砕しても白色化して明度が高くなることはなく、堅牢度に優れたている。

キトサン塩を紫根の色素で処理してゲル状の黒色着色材を得るには、通常、有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えて、加熱した染浴中に、ゲル状のキトサン塩を加え、ゲル状のキトサン塩が溶解した染浴を攪拌することによって行われる。または、染浴中で無機酸または有機酸を水で希釈して、これに所定量の水不溶性キトサンを溶解してゲル状のキトサン塩を調製し、これに有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を加えて、染浴を加熱攪拌することによって行うこともできる。

有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えたとき、染浴の pH は 4 ~ 5 であり、この染浴に加えられるゲル状のキトサン塩の pH は 4 ~ 5 であるため、染浴は pH 4 ~ 5 で染着が行われる。

所定温度で所定時間染着することによって、染浴中のゲル状キトサン塩が溶解した溶液は黒色に

変化する。得られた黒色の溶液は、必要とする粘度状態まで溶媒を減圧除去し、濃縮することによって、目的とするゲル状の黒色着色材を得ることができる。

ここで得られるゲル状の黒色着色材は、(イ) それをアルカリ水溶液に接触して黒色着色材を得るために用いられ、また(ロ) 微粉末状の高分子物質をこの黒色着色材で処理して高分子ベース黒色着色材を得るために、または(ハ) 繊維を染色するために用いられ、さらに(ニ) 黒酸化鉄の改質に用いられる。

水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を紫根の色素で処理して液状の黒色着色材を得るには、通常、有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えて加熱した染浴中に、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を加えて溶解し、この染浴を攪拌することによって行われる。または、水溶性キトサン、キトサン

オリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を水に溶解し、これに有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を加えて、加熱攪拌することによって行うこともできる。

水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンを用いた場合は、染浴のpHは7前後の中性であり、これらの無機酸塩または有機酸塩を用いた場合は、染浴のpHは4～5の弱酸性で染色が行われる。

所定温度で所定時間、染色することによって、染浴中の溶液は、黒色に変化する。得られた黒色の溶液は、そのまま目的とする液状の黒色着色材としてもよいし、さらに溶媒を減圧除去し、必要とする濃度まで濃縮して、目的とする液状の黒色着色材としてもよい。

ここで得られる液状の黒色着色材は、そのままで(イ) 微粉末状の高分子物質を処理して高分子ベース黒色着色材を得るために、(ロ) 繊維を染色するために、さらに(ハ) 黒酸化鉄の改質に用いられる。

紫根の色素による水不溶性キトサン、ゲル状のキトサン塩、あるいは水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖もしくはD-グルコサミンまたはこれらの無機酸塩または有機酸塩の処理について、共通する事項をさらに詳しく説明する。

先ず、上記のいずれの場合においても、ムラサキの根から抽出した紫根の色素抽出物を用いる場合には、抽出溶液を濃縮することなく、得られた抽出溶液を、そのまま使用することができる。

紫根の色素抽出物(濃縮物)や細胞培養によって得られるシコニン等を溶解する有機溶媒としては、ムラサキの根から紫根の色素を抽出するために用いた溶媒と同様の有機溶媒が好ましい。有機溶媒が水と混和しない溶媒である場合には、染浴は、用いた有機溶媒と水との二層に分離した不均一な溶媒系となるが、それでも差し支えない。

このようにして調製される染浴は水と紫根の色素を溶解するために用いた有機溶媒との混合溶媒となるが、この水と有機溶媒の混合比は自由に選択できる。また、この水と有機溶媒が混合した染

浴中の溶媒量は、キトサン類の重量に対して、重量対容量比で5～30倍が適当である。

紫根の色素の使用量は、用いるキトサン類の脱アセチル化度によって、また用いる紫根の色素によって異なる。紫根の色素として、紫根の色素抽出物(濃縮物)を用いるときには、染色するキトサン類の重量に対して、この紫根の色素抽出物を少なくとも10%(W/W%)以上、好ましくは20%(W/W%)以上使用する。また、紫根の色素として、紫根の色素抽出物をシリカゲルクロマトグラフィーやフロリジル等で処理し精製した紫根の色素や細胞培養で得られたシコニンを用いるときは、キトサン類の重量に対して、この精製した紫根の色素またはシコニンを少なくとも3%(W/W%)以上、好ましくは10%(W/W%)以上使用する。しかしながら、紫根の色素の使用量が上記に規定した量以下であっても、同様の染色工程を繰り返すことによって、明度の低い黒色着色材を得ることができる。

染色温度は、室温でも良いが、キトサン類が黒

色化するまで長時間を要するので、染浴の温度を60～90℃の範囲で30分～2時間維持して染着する。

冷却管等を装着した染浴を用い、溶媒を還流させながら染着してもよいし、または開放系で溶媒を系外に拡散させながら染着させてもよい。

重要なことは、分子量の異なるキトサンまたはその塩と紫根の色素によって、微粉末、ゲル状あるいは液状などの形状の異なる黒色着色材が得られることであり、さらに脱アセチル化度の高い、好ましくは90%以上のキトサンと精製された紫根の色素を用いれば、特に明度の低い黒色着色材を得ることができることである。

上記のようにして得られたゲル状の黒色着色材をアルカリ水溶液に接触させることによって微粉末状の別の黒色着色材が得られる。

すなわち、上記のようにして得られたゲル状の黒色着色材を強撈拌下でアルカリ水溶液に単に滴下すれば粉末状の黒色固形物が析出する。析出し

な平面に塗布し、乾燥することによって形成された黒色の薄膜を粉碎することによって目的とする黒色着色材が得られる。ここで用いるゲル状のキトサン塩としては、有機酸の塩が好ましく、特に酢酸が好適である。

注目すべきことは、紫根の色素として紫根色素抽出物を用いて得られるゲル状の黒色着色材であっても、これをアルカリ水溶液に接触させることによって得られる粉末状の黒色着色材は、ほとんど無臭で、紫根抽出物の特異臭を持っていないことである。従って、得られる粉末状の黒色着色材は、紫根の特異臭を特に嫌う場合に好ましく使用される。

さらに、前記のようにして得られるゲル状または液状の黒色着色材で粉末状の天然もしくは合成高分子を染着することによって粉末状の高分子ベース黒色着色材が得られる。同様に、ゲル状または液状の黒色着色材で天然または人造繊維を染色することによって黒色繊維が得られる。

すなわち、ゲル状のキトサン塩、水溶性キトサ

な黒色固形物は容易に濾過することができ、これを乾燥し、粉碎することによって目的とする黒色着色材が得られる。

ここで用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどの5～20%濃度の水溶液が用いられる。ゲル状黒色着色材をアルカリ水溶液に接触させる温度に制限はないが、30～50℃が好ましい。このアルカリ水溶液に接触して析出生成する黒色着色材の粒度を細かくするために、機械的な強撈拌下にゲル状黒色着色材を滴下することが望ましい。

また、上記のようにして得られたゲル状の黒色着色材から黒色の薄膜を形成し、これを粉碎することによって微粉末状の別の黒色着色材が得られる。

すなわち、所定温度で所定時間、ゲル状のキトサン塩をシコニンで染着し黒色を呈した染浴中のゲル状キトサン塩、またはこれを濃縮したのち再び有機酸で希釈したものをガラス面のような平滑

ン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を溶解した水浴に、微粉末状高分子または繊維を浸漬し、これに有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を加え、60～90℃の範囲で30分～1時間染浴を維持することによって高分子ベース黒色着色材または黒色繊維が得られる。

または、第一段として、被染物である粉末状高分子または繊維をゲル状のキトサン塩、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を溶解した水浴に浸漬し、10～30分煮沸し、被染物を取り出し放冷して乾燥する。次に第二段として、有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を水浴に加えて加熱した染浴中に、第一段で処理した被染物を浸漬し、60～90℃の範囲で30分～1時間染浴を維持することによって行うこともできる。

粉末状の高分子物質の染着は、粉末が染浴中を分散するよう撈拌し、また、繊維の染着は、染浴を緩やかにかきまぜるようにする。所定温度で所

定時間染着すると染浴中の粉末または繊維は黒色に着色し、被染物を取り出し湯洗し、風燥することによって、目的とする微粉末状の黒色着色材または黒色繊維が得られる。

ここで用いられる微粉末状の天然もしくは合成高分子物質としては、数ミクロン～数十ミクロンのセルロースパウダー、シルクパウダー（絹蛋白質・フィブリン）等の天然高分子、およびナイロン6パウダー、ナイロン12パウダー、ポリエチレン微粒子ポリマー、架橋ポリエステル微粒子ポリマー、ポリプロピレン微粒子ポリマー、架橋ポリスチレン微粒子ポリマー等の合成高分子をあげることができる。また、天然もしくは人造繊維としては、セルロース、絹、羊毛等の天然繊維、およびナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ビニリデン、ポリウレタン、ポリクラルール、レーヨン、ポリノジック、キュブラ、アセテート、トリアセテート等の人造繊維をあげることができる。繊維の形状は、ステ

ーブル、糸、フィラメント、織物、編み物および不織布のいずれでもよい。

ここで用いられるゲル状のキトサン塩、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩の使用量は、粉末状高分子物質または繊維に対し、少なくとも10%（W/W%）以上、好ましくは20%（W/W%）以上使用する。この場合、ゲル状のキトサン塩は、このゲル状のキトサン塩を調製するために酸希釈水溶液に溶解した水不溶性キトサンの量をもって使用量を算出する。また、紫根の色素の使用量は、前記のゲル状あるいは液状の黒色着色材と得るため、キトサン類に対して使用した紫根の色素の量と同様である。

染浴のpHは、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンを用いたときは、7前後の中性であり、またこれらの無機酸塩または有機酸塩を用いたときはpH4～5の弱酸性下に染着が行われる。

ここで重要なことは、単純な浸漬染色方法によ

って種々の粉末状高分子または繊維を黒色に染色することができることである。特に分子構造の末端にアミノ基（ $-NH_2$ ）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）と分子構造中に酸アミド結合（ $-CONH-$ ）を持った、羊毛、絹、ナイロン等の黒染に適し、洗濯堅牢度および耐光堅牢度に優れた微粉末状の黒色着色材または黒色繊維を得ることができることである。

前記のようにして得られるゲル状または液状の黒色着色材を黒酸化鉄の表面に固着することによって黒酸化鉄を改質することができる。

すなわち、ゲル状のキトサン塩、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンもしくはこれらの無機酸塩または有機酸塩を溶解した水浴に微粉末の黒酸化鉄を浸漬し分散させ、これに有機溶媒で紫根の色素を溶解した溶液を加えることによって黒酸化鉄が改質される。この改質方法は、上記の「粉末状高分子または繊維」を「黒酸化鉄」に置き換えて実施すればよい。

ここで重要なことは、従来満足できる明度（黒

味）を呈していなかった黒酸化鉄が黒味を増し、充分な黒色を呈する黒色着色材に改質することができ、また磁性体である黒酸化鉄を生体親和性をもったキトサン類によって改質したところに新たな機能が期待されることである。

上記に説明した下記の処理を行うに当たって、それぞれの処理を水溶性金属塩の存在下に行うことができる。

- ①水不溶性キトサンを紫根の色素で染着し黒色着色材を製造する、
- ②ゲル状のキトサン塩を紫根の色素で染着しゲル状の黒色着色材を製造する、
- ③水溶性キトサンやキトサンオリゴ糖またはD-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩を紫根の色素で染着し液状の黒色着色材を製造する、
- ④ゲル状のキトサン塩、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩と紫根の色素によって、微粉末状高分子物質または繊維から微粉末

状の黒色着色材または黒色繊維を製造する、
⑤ゲル状のキトサン塩、水溶性キトサン、キトサンオリゴ糖、D-グルコサミンあるいはこれらの無機酸塩または有機酸塩と紫根の色素によって、黒酸化鉄の改質を行う。

ここで用いられる水溶性金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ジルコニウム塩、鉄塩、ニッケル塩、アルミニウム塩またはケイ酸塩の中から選ばれた少なくとも一種の水溶性金属塩である。用いられる水溶性金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、塩化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、リン酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、クエン酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、塩化バリウム、塩化ジルコニウム、硫酸第一鉄、硫酸ニッケル、ヘキ

nm) 全域の光を十分に吸収し、また深みのあるススキリした黒色を得ることができ、カーボンブラックと比較して遜色のない低明度の黒色着色剤材、黒色繊維ならびに改質黒酸化鉄を得ることができる。

(発明の効果)

本発明に従えば、D-グルコサミンを含む分子量の異なるキトサン類またはその塩を紫根の色素で処理することによって、安全性の高い、カーボンブラックと比較して遜色のない非常に低明度の微粉末、ゲル状あるいは液状の黒色着色材が得られる。

粉末状高分子物質を上記着色材で処理すれば、微粉末状の高分子ベース黒色着色材が得られ、また、簡単な浸漬染色方法によって、繊維を上記着色材で染色すれば低明度の黒色繊維を得ることができる。

上記黒色着色材は、従来の黒色着色材と同様な分野に利用できるのみならず、新しい機能が付与

サフルオロケイ酸アンモニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム等を挙げることができる。

これらの水溶性の金属塩は、それぞれの目的で用いる分子量の異なるキトサン類(D-グルコサミンを含む)に対して1~2%(W/W%)、好ましくは3~5%(W/W%)を染液中に溶解して使用する。

水溶性金属塩を染液に溶解した場合、用いた水溶性金属塩によっては、染液が酸性となり、このときに水不溶性キトサンを用いると、これが溶解しゲル状となることがある。しかし、このような場合には、そのまま紫根の色素による処理を行い、得られたゲル状の黒色物をアルカリ水溶液に接触させるか、または得られたゲル状の黒色物で黒色薄膜を形成させ、これを粉砕することによって微粉末状の新規黒色着色材とすることができる。

上記のように水溶性金属塩の存在下に処理することによって、脱アセチル化度の低いキトサンを用いた場合であっても、可視領域(380nm~780

nm) 全域の光を十分に吸収し、また深みのあるススキリした黒色を得ることができ、カーボンブラックと比較して遜色のない低明度の黒色着色剤材、黒色繊維ならびに改質黒酸化鉄を得ることができる。

(実施例)

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において示した分解温度は、全て示差走査熱量計〔セイコー電子工業製：DSC-300示差走査熱量計〕によって測定した。

また、各実施例によって得られた試料の拡散反射スペクトルは積分球を用いた可視紫外分光光度計〔日本分光工業製：分光光度計Ubest 50〕によって測定した。

紫根の色素抽出溶液の調製

ムラサキの根から溶媒抽出によって得られる紫根の色素は、次のようにして調製した。

抽出溶液の調製例1

乾燥した局法「紫根」(ムラサキの根、産地：中国、剤形：生)1kgを細かく砕いて、ステンレス製の20ℓ蓋付円筒容器に取り、これに抽出溶媒としてエチルアルコール(純度99.5%)を5

2 加え、密閉することなく室温で3日間放置した後、濾過して濃い赤紫色のエチルアルコール抽出溶液 4.410mlを得た。

この抽出溶液を 300ml 取り、エチルアルコールを減圧下で蒸留除去し濃縮することによって、シラップ状の濃い赤紫色を呈する紫根の色素抽出物（濃縮物） 3.2g を得た。

エチルアルコール抽出溶液中に含有されていた紫根の色素抽出物は、1.07 % (W/V %) であり、使用した乾燥紫根（ムラサキの根）から抽出された紫根の色素抽出物の量は、4.70 % (W/W %) であった。

抽出溶液の調製例 2

抽出溶液の調製例 1 における、エチルアルコールの代わりに、n-ブチルアルコールを用いること以外には、まったく抽出溶液の調製例 1 と同様にして、紫根の色素抽出を行なった。得られた n-ブチルアルコール抽出溶液の 500ml から 4.78 g の紫根の色素抽出物（濃縮物）を得た。

n-ブチルアルコール抽出溶液中に含まれてい

られたシラップ状の濃い赤紫色を呈する紫根の色素抽出物（濃縮物） 20 g に 200ml のトルエンを加えて溶解し、これにフロリジル（FLORISIL、フロリジル社登録商標、活性化ケイ酸マグネシウム）10 g を加えて、室温下 1 時間攪拌した後、濾過し、濾液を減圧濃縮し、暗紅色シラップ 8.6 g を得た。

キトサンの脱アセチル化度を測定する方法

本発明において用いられるキトサンの脱アセチル化度を測定する方法には、IR スペクトル法によって測定する方法とコロイド滴定法によって測定する方法がある。

この脱アセチル化度の測定例を次に示す。

脱アセチル化度の測定例

0.5 % 酢酸水溶液 99.5 ml に試料として市販のキトサン〔焼津水産化学工業有限 会社 キトサン P S L : 白色粉末〕500 mg を加えて溶解した。この溶液 1 g を 200ml の三角フラスコに取り水 30 ml を加えて充分攪拌混合した後、指示薬として 0.1 % メチレンブルー溶液を 2 ~ 3 滴加え、1/400 規

定紫根の色素抽出物は、0.95 % (W/V %) であり、使用した乾燥紫根から抽出された紫根の色素抽出物の量は、4.56 % (W/W %) であった。

紫根の色素抽出物の精製

ムラサキの根から抽出される紫根の色素抽出物から水溶性の夾雑成分を除き、紫根の色素成分のみを分割し取り出すことを目的とする精製は次のように実施した。

紫根色素抽出物の精製例 1

上記の「抽出溶液の調製例 1」と同様にして得られたシラップ状の濃い赤紫色を呈する紫根の色素抽出物（濃縮物） 20 g を 45 mm φ × 750 mm のガラス製クロマト管にシリカゲル（メルク社製 Kieselgel 60, 70 ~ 230 mesh）200 g を湿式充填したカラムに入れ、クロロホルム溶液として展開した。溶出液が赤色を呈している画分を合わせ、減圧下に濃縮し、暗紅色シラップ 7.2 g を得た。

紫根色素抽出物の精製例 2

上記の「抽出溶液の調製例 1」と同様にして得

定のポリビニル硫酸カリウムで滴定した。滴定量 9.1 ml で指示薬が青から紫に呈色し、これを終点とした。

この滴定値から下記の計算式に基づき脱アセチル化度を求めたところ、試料として用いたキトサンの脱アセチル化度は 78.1 % であった。

脱アセチル化度算定計算式

$$\text{脱アセチル化度} = \frac{\frac{X}{161}}{\frac{X}{161} + \frac{Y}{203}} \times 100\%$$

$$X = \frac{1}{400} \times \frac{1}{1000} \times f \times 161 \times V$$

$$Y = 0.5 \times \frac{1}{100} - X$$

V : 1/400N ポリビニル硫酸カリウムの滴定値 ml

f : 1/400N ポリビニル硫酸カリウムの力価

高脱アセチル化キトサンの調製

本発明において用いられるキトサンのうち、脱

アセチル化度の高いキトサンは、通常入手できるキトサンを更に脱アセチル化することによって調製することができる。この脱アセチル化の方法を例示すれば次の通りであり、またここに例示した方法と同様にしてキチンからキトサンを得ることができる。

高脱アセチル化キトサンの調製例

(1) 温度計および攪拌機を備えた 2,000ml の三口丸底フラスコに 48 % (W/W%) の水酸化ナトリウム水溶液 1,700 g を取り、これにキトサン〔焼津水産化学工業㈱製 キトサン P S L、分解温度 267.7℃〕を 100 g 加えて、85℃に保ちながら 1 時間 30 分加熱攪拌して脱アセチル化を行った。加熱攪拌終了後、放冷し、濾過して得られたキトサンを 2,000ml のビーカーに取り、1,500 ml の水を加えて 80℃に保ちながら 1 時間攪拌し、濾過分取し、更に濾液が中性になるまで水で洗浄した。

(2) 洗浄したキトサン 95 g を再度上記(1)と同様に水酸化ナトリウム水溶液によって脱アセチル化

のキトサン〔焼津水産化学工業㈱製 キトサン P S L：脱アセチル化度 78.1 %〕20 g を染浴中に投入し、攪拌しながら 85℃～90℃で 1 時間加熱還流した。染浴内の pH は 6.9 であった。

加熱還流後、黒色化したキトサンを分別し、50～55℃で乾燥し、乳鉢で粉碎して微粉末の黒色着色材 23.8 g (分解温度 237.8℃) を得た。

得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第 1 図に示す。650 nm 以上の長波長域に 10 % を越える反射が見られるが、この反射は数回の染着を行うことによって大幅に低減した。

実施例 2

実施例 1 におけるキトサンの代わりに、前記「高脱アセチル化キトサンの調製例」に従って調製された高脱アセチル化キトサン (脱アセチル化度 98.1 %) を用いること以外には、まったく実施例 1 と同様にして、微粉末の黒色着色材 23.7 g (分解温度 237.4℃) を得た。

得られた黒色着色材は、低明度の黒味をもった

を行い、濾液が中性となるまで水で洗浄し、風乾し、乳鉢で粉碎して白色微粉末の高脱アセチル化キトサン 89 g (分解温度 235.1℃) を得た。

前記の「脱アセチル化度の測定例」に従って、この 2 回の脱アセチル化によって得られた、高脱アセチル化キトサンの脱アセチル化度を測定した結果、得られた高脱アセチル化キトサンの脱アセチル化度は 98.1 % であった。また、原料として用いたキトサン〔焼津水産化学工業㈱製 キトサン P S L〕の脱アセチル化度を同様に測定した結果、使用したキトサンの脱アセチル化度は 78.1 % であった。

実施例 1

還流管、温度計および攪拌機を備えた 500ml の三口丸底フラスコに、200ml の水を取り、これに前記「抽出溶液の調製例 1」に従って調製された紫根の色素抽出物 2 g を 200ml のエチルアルコールに溶解してフラスコに加え染浴とした。このときの染浴の pH は 4.6 であった。次いで白色粉末

黒色を呈した。分光反射率スペクトルを第 2 図に示す。可視部 (380nm～780nm) の全域で 90 % 以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 3

(1) 1 l のビーカーに水 500ml を取り、これに酢酸 15 g を溶解し、3 % 酢酸水溶液を調製した。次いで、この 3 % 酢酸水溶液 500 ml にキトサン〔焼津水産化学工業㈱製 キトサン P S L：脱アセチル化度 78.1 %〕10 g を攪拌しながら溶解して、キトサン酢酸塩を調製した。

(2) 還流管、温度計および攪拌機を備えた 500ml の三口丸底フラスコに、(1) で調製したキトサン酢酸塩を 300 g 取り、これに前記「紫根色素抽出物の精製例 1」に従って精製された紫根抽出色素の 10 % エチルアルコール溶液 10 ml を加えて、攪拌しながら 85～90℃で 2 時間加熱還流した。染浴内の pH は 4.4 であった。染浴内のキトサン酢酸塩は黒色となった。放冷して、ゲル状の黒色着色材 298.5 g を得た。

(3) 1ℓのビーカーに水 500mlを取り、これに水酸化ナトリウム 50 gを加えて溶解し、10%水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液に、(2)で得られたゲル状の黒色着色材 200 gを、強撹拌下、室温で滴下した。

ゲル状の黒色着色材を滴下するとともに黒色の固形物が析出し、ゲル状の黒色着色材を全量滴下した後、30分間撹拌を続けた。析出した黒色の固形物を濾過分別し、水で洗浄した後、50℃～55℃で乾燥し、粉碎して微粉末の黒色着色材 3.6 g (分解温度 246.4℃)を得た。

得られた黒色着色材は無臭で、低明度の黒色であった。分光反射率スペクトルを第3図に示す。可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域で90%以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 4

実施例3における酢酸の代わりに、リンゴ酸を用いること以外には、まったく実施例3と同様にして、微粉末の黒色着色材 3.7 g (分解温度 274.6℃)を得た。

チル化度 78.1 %] 10 gを投入し、40～45℃で30分間緩やかに撹拌した後、濾過して、風乾した。尚、キトサンを投入した後の pH は 6.6であった。

(2) 還流管、温度計および撹拌機を備えた 500mlの三口丸底フラスコに、水 100mlとエチルアルコール 90 mlを加え、さらに前記「紫根色素抽出物の精製例1」に従って精製された紫根抽出色素の10%エチルアルコール溶液 10 mlを加えて染浴とした。この染浴の pH は 5.4であった。次いで、(1)で酢酸アルミニウム水溶液で処理されたキトサンの全量を投入し、撹拌しながら70℃～75℃で1時間加熱した。染浴内のキトサンは黒色化した。加熱後、黒色化したキトサンを分別し、風乾した後、粉碎し微粉末の黒色着色材 10.7 g (分解温度 232.9℃)を得た。

得られた黒色着色材は、深みのあるスッキリした黒色を呈した。分光反射率スペクトルを第4図に示す。可視部 (380nm～780nm) の全域で 92 %以上の光を吸収していることが確認された。

得られた黒色着色材は、低明度の黒色であり、分光反射率を測定した結果、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ90%以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 5

実施例3における酢酸の代わりに、クエン酸を用いること以外には、まったく実施例3と同様にして、微粉末の黒色着色材 3.7 g (分解温度 281.1℃)を得た。

得られた黒色着色材は、低明度の黒色であり、分光反射率を測定した結果、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ90%以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 6

(1) 300 mlのビーカーに水 100mlを取り、これに酢酸アルミニウム 0.3 gを溶解した。この酢酸アルミニウム水溶液の pH は 3.7であった。

次いで、この酢酸アルミニウム水溶液にキトサン〔焼津水産化学工業特製キトサン PSL : 脱アセ

実施例 7

実施例6における 酢酸アルミニウムの代わりに、塩化カリウムを用いること以外には、まったく実施例6と同様にして、微粉末の黒色着色材を 10.2 g (分解温度 247.6℃)を得た。

得られた黒色着色材は、深みのあるスッキリした黒色を呈した。分光反射率スペクトルを第5図に示す。可視部 (380nm～780nm) の全域で 90 %以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 8

実施例6における 酢酸アルミニウムの代わりに、酢酸カルシウムを用いること以外には、まったく実施例6と同様にして、微粉末の黒色着色材を 10.6 g (分解温度 251.0℃)を得た。

得られた黒色着色材は、深みのあるスッキリした黒色を呈した。分光反射率を測定した結果、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域で 90 %以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 9

実施例 6 における 酢酸アルミニウムの代わりに、硫酸ニッケルを用いること以外には、まったく実施例 6 と同様にして、微粉末の黒色着色材を 10.3 g (分解温度 247.6℃) を得た。

得られた黒色着色材は、深みのあるスッキリした黒色を呈した。分光反射率を測定した結果、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ 90% 以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 10

実施例 6 における 酢酸アルミニウムの代わりに、塩化バリウムを用いること以外には、まったく実施例 6 と同様にして、微粉末の黒色着色材を 10.7 g (分解温度 249.3℃) を得た。

得られた黒色着色材は、深みのあるスッキリした黒色を呈し、分光反射率を測定した結果、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ 90% 以上の光を吸収していることが確認された。

部 (380 nm ~ 780 nm) の全域で 90% 以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 12

実施例 11 におけるナイロン 12 パウダーの代わりにナイロン 6 パウダーを用い、シコニンの代わりに前記「紫根色素抽出物の精製例 1」に従って精製された紫根色素抽出物の 10% エチルアルコール溶液を用いる以外には、まったく実施例 11 と同様にして、微粉末の黒色着色材を 11.1 g (分解温度 178.7℃) を得た。

得られた黒色着色材は、深みのある黒色を呈した。分光反射率を測定した結果は、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ 90% 以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 13

実施例 11 におけるナイロン 12 パウダーの代わりにポリエチレン微粒子ポリマー〔製鉄化学精製「フロービーズ」CL-208、粒度分布 3 ~ 20 μ〕を用いる以外には、まったく実施例 11 と同様

実施例 11

還流管、温度計および攪拌機を備えた 500 ml の三口丸底フラスコに、200 ml の水を取り、これに酵素分解して調製された水溶性キトサン〔ケイ・アイ化成精製「水溶性キトサン」、極大分子量 10,000、脱アセチルカ化度 60 ~ 90%〕2 g を加えて溶解し、さらにナイロン 12 パウダー〔東レ精製 SP-500 粒子径 7 μ〕10 g を投入し、60℃ ~ 65℃ で 20 分間加熱攪拌した。

次いで、ムラサキの細胞培養によって得られたシコニン〔三井石油化学精製〕1 g をエチルアルコール 50 ml に溶解し、その全量をフラスコ内に投入し、攪拌しながら 80℃ ~ 85℃ で 1 時間加熱還流した。染浴内の pH は 7.4 であった。染浴内のナイロン 12 は黒色に変化した。加熱還流後、黒色に染められたナイロン 12 の微粉末を分別し、50 ~ 55℃ で乾燥し、微粉末の黒色着色材 11.2 g (分解温度 180.9℃) を得た。

得られた黒色着色材は、深みのある黒色を呈した。分光反射率スペクトルを第 6 図に示す。可視

にして、微粉末の黒色着色材を 10.9 g を得た。

得られた黒色着色材は、黒色を呈した。分光反射率を測定した結果では、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ 90% の光を吸収していることが確認された。

実施例 14

実施例 11 におけるナイロン 12 パウダーの代わりにポリプロピレン微粒子ポリマーを用いる以外には、まったく実施例 11 と同様にして、微粉末の黒色着色材を 11.2 g を得た。

得られた黒色着色材は、黒色を呈した。分光反射率を測定した結果では、可視部 (380 nm ~ 780 nm) の全域でほぼ 90% の光を吸収していることが確認された。

実施例 15

実施例 11 におけるナイロン 12 パウダーの代わりに架橋ポリエステル微粒子ポリマー〔白石工業精粒度径 5 μ〕を用いる以外には、まったく実施例 11 と同様にして、微粉末の黒色着色材を 10.9 g

を得た。

得られた黒色着色材は、黒色を呈した。分光反射率を測定した結果では、可視部(380nm ~ 780 nm)の全域ではほぼ90%の光を吸収していることが確認された。

実施例 1 6

実施例11におけるナイロン12パウダーの代わりにシルクパウダー(絹蛋白質)〔カネボウ絹糸京美人特製 KANEBO SILK POWDER H、平均粒径 6 ~ 7 μ 〕を用いる以外には、まったく実施例11と同様にして、微粉末の黒色着色材を 11.0 gを得た。得られた黒色着色材は、黒色を呈した。反射率を測定した結果、600 nm 以上の長波長域に10%を超える反射が見られたが、これは数回の染色を行うことによって低減した。

実施例 1 7

実施例11におけるナイロン12パウダーの代わりにセルロースパウダー〔旭化成工業特製「アビセル」〕を用いる以外には、まったく実施例11と

に、(1)のキトサン・リンゴ酸塩で処理した絹布を浸漬し、染浴を穏やかに攪拌しながら、85℃ ~ 95℃で30分間加熱した。染浴中の絹布は黒色に染色された。染色された絹布を、湯洗した後、風乾することによって、黒色繊維を得た。

得られた黒色繊維は、均一な黒色に染色されており、日光堅牢度に優れていた。

この黒色繊維の分光反射率スペクトルを第7図に示す。可視部(380nm ~ 780nm)の全域ではほぼ90%以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 1 9

500mlのビーカーに200mlの水を取り、これに酵素分解して調製された水溶性キトサン〔ケイ・アイ化成特製「水溶性キトサン」、極大分子量10,000、脱アセチル化度60 ~ 90%〕2gを加えて溶解し、さらに3 ~ 5 mlに切断した羊毛繊維5gを投入し、55℃ ~ 60℃に30分間加熱攪拌した。

次いで、ムラサキの細胞培養によって得られた

同様にして、微粉末の黒色着色材を 11.6 gを得た。

得られた黒色着色材は、黒色を呈した。分光反射率を測定した結果では、可視部(380nm ~ 780 nm)の全域ではほぼ90%の光を吸収していることが確認された。

実施例 1 8

(1) 1 lのビーカーに水 500mlとリンゴ酸 15 gを取り、リンゴ酸を溶解した後、前記「高脱アセチル化キトサンの調製例」に従って調製された、高脱アセチル化キトサン〔脱アセチル化度98.1%〕5gを攪拌しながら投入し溶解して、キトサン・リンゴ酸塩を調製した。

これに100mm × 100mmの絹布 1.5gを入れ、30分間煮沸した。煮沸後、放冷し絹布を取り出し絞って風乾した。

(2) 次に、500mlのビーカーに水 200mlを取り、これに前記「紫根色素抽出物の精製例1」に従って精製された紫根抽出色素の10%エチルアルコール溶液 10 mlを投入し、染浴とした。この染浴

シコニン〔三井石油化学特製〕1gをエチルアルコール 50 mlに溶解し、その全量をビーカー内に投入し、おだやかに攪拌しながら87℃ ~ 89℃で1時間加熱した。染浴内の羊毛は黒色に染色された。加熱還流後、黒色に染められた羊毛を取り出し、軽く絞って湯洗し、乾燥して黒色繊維を得た。

得られた黒色着色材は濃い黒色を呈した。分光反射率スペクトルを第8図に示す。可視部(380nm ~ 780nm)の全域で92%以上の光を吸収していることが確認された。

実施例 2 0

還流管、温度計および攪拌機を備えた500mlの三口丸底フラスコに、200mlの水を取り、これに酵素分解して調製された水溶性キトサン〔ケイ・アイ化成特製「水溶性キトサン」、極大分子量10,000、脱アセチル化度60 ~ 90%〕2gを加えて溶解し、さらに微粉末の黒酸化鉄〔チタン工業特マビコブラックBLE-100〕10gを投入し、60℃ ~ 65℃で20分間加熱攪拌した。

次いで、ムラサキの細胞培養によって得られたシコニン〔三井石油化学㈱製〕1gをエチルアルコール50mlに溶解し、その全量をフラスコ内に投入し、攪拌しながら80～85℃で1時間加熱還流した。加熱還流後、黒酸化鉄を分別し、50～55℃で乾燥し、改質された微粉末の黒色着色材10.2gを得た。

このようにして改質された黒酸化鉄は、処理前に比べ黒味が増していた。処理前と処理後の黒酸化鉄の分光反射率スペクトルをそれぞれ第9図AおよびCに示す。可視部(380nm～780nm)全域ではほぼ95%以上の光を吸収し、カーボンブラックと比較して、低明度の黒味をもっていることが確認された。

日光堅牢度試験

実施例2と同様にして得られた、本発明の黒色着色材を石英製のシャーレに入れ、1988年10月24日から1989年8月23日まで、約10カ月間直射日光に暴露した。暴露前および暴露後の分光反射率スペクトルをそれぞれ第10図DおよびD'に示す。

- | | |
|----------------|--------|
| (5) 酸化チタン | : 2重量部 |
| (6) トリエタノールアミン | : 2重量部 |
| (7) ステアリン酸 | : 3重量部 |
| (8) サラシミツロウ | : 7重量部 |
| (9) セチルアルコール | : 3重量部 |
| (10) カルナバロウ | : 2重量部 |

上記の処方に従って、先ず(1)～(3)を精製水60重量部に加えて80℃に加熱溶解した溶液に、(4)～(6)を加えて均一に分散し、更に(7)～(10)を加えて乳化した後、均一に混合して室温まで冷却し、容器に充填してマスカラ製品とした。

上記マスカラ製品には、必要に応じて、パラオシキ安息香酸ブチルもしくはパラオシキ安息香酸メチル等の防腐剤を適量加えることができる。

製造例2〔部分白髪染剤の製造〕

下記の処方により部分白髪染剤を製造した。

- | | |
|-----------------|--------|
| (1) プロピレングリコール | : 6重量部 |
| (2) ポリビニールアルコール | : 2重量部 |

両スペクトルは一致しており、本発明の黒色着色材は、全く退色せず日光堅牢度に優れていることが確認された。

粉碎試験

実施例2と同様にして得られた、本発明の黒色着色材をペイントシェーカー(湿式粉碎)を用い粉碎し、粉碎前と61μまで粉碎した後の分光反射率スペクトルを求め、それぞれ第11図EおよびE'に示す。本発明に係わる黒色着色材は、微粉碎することによって全く白色化しないことが確認された。

製造例1〔マスカラの製造〕

下記の処方によりマスカラを製造した。

- | | |
|--------------------------------|--------|
| (1) プロピレングリコール | : 3重量部 |
| (2) ポリビニールアルコール | : 2重量部 |
| (3) コロイド性含水ケイ酸マグ
ネシウムアルミニウム | : 1重量部 |
| (4) 実施例2で得られた | |

本発明の黒色着色材: 1.5重量部

- | | |
|--------------------------------|--------|
| (3) コロイド性含水ケイ酸マグ
ネシウムアルミニウム | : 1重量部 |
| (4) 実施例2で得られた | |

本発明の黒色着色材: 2.5重量部

- | | |
|----------------|----------|
| (5) 酸化チタン | : 4重量部 |
| (6) トリエタノールアミン | : 1.5重量部 |
| (7) 水酸化カリウム | : 0.2重量部 |
| (8) ステアリン酸 | : 3重量部 |
| (9) サラシミツロウ | : 7重量部 |
| (10) セチルアルコール | : 3重量部 |
| (11) カルナバロウ | : 2重量部 |

上記の処方に従って、先ず(1)～(3)を精製水2.5重量部に加えて80℃に加熱溶解した溶液に、(4)～(7)を加えて均一に分散し、さらに(8)～(11)を加えて乳化した後、均一に混合して室温まで冷却し、容器に充填して部分白髪染製品とした。

上記の製品には、必要に応じて、これにパラオシキ安息香酸ブチルもしくはパラオシキ安息香酸メチル等の防腐剤を適量加えることができる。

製造例3〔黒色ウレタン塗膜の製造〕

(1) エチルアルコール 100ml にメチルポリシロキサン 1 g を溶解し、これに実施例2で得られた黒色着色材 20 g を加え、攪拌下しながら、エチルアルコールを減圧除去し、実施例2で得られた黒色着色材をシリコンオイルのメチルポリシロキサンで被覆処理した。

(2) 500ml のビーカーに、ウレタンプレポリマー（三井東圧化学㈱製 プレポリマーA 固形分：20 %、溶剤：メチルエチルケトン／トルエン）20 g を取り、これに上記(1)で得られて黒色着色材 0.5 g を加え、よく攪拌した後、ガラス平板に薄く伸ばした。室温下、約4時間放置した後、ガラス板から剥がして黒色のウレタン塗膜を得た。

得られた黒色ウレタン薄膜は、弾性を有していた。この黒色ウレタン塗膜の分光反射率スペクトルを第12図Fに示す。可視部(380 nm ~ 780 nm)の全域で約95 %の光を吸収し、カーボンブラックより低明度の黒味をもっていることが確認された。

よりも低い明度をもった黒味を発現する、今までにない塗膜形成材であった。

4. 図面の簡単な説明。

第1図ないし第12図は、積分球を用いた分光光度計〔日本分光工業㈱ 分光光度計 Ubest-50〕による190 nm ~ 900 nm 域の分光反射率スペクトルである。

各図面に表示したAは、従来の黒色着色材である黒酸化鉄〔チタン工業㈱製 マビコブラック BL-100〕の反射スペクトルを表し、Bは従来の黒色着色材であるカーボンブラック〔デグサ社製 カーボンブラックスペシャル-6〕の反射スペクトルを表し、その他の番号で示した反射スペクトルは、各実施例で得られた黒色着色材、黒色繊維もしくは改質黒酸化鉄の反射スペクトルであり、その実施例の番号と同一の番号をもって表示した。

製造例4〔黒色ウレタン弾性体の製造〕

製造例3とまったく同様にして、ウレタンプレポリマーに製造例3の(1)で被覆処理した黒色着色材を加え、よく攪拌した後、ガラス製シャーレにあけ、室温下約半日放置し、シャーレから剥ぎ取り、厚さ約2 mm の円盤状黒色弾性体を得た。

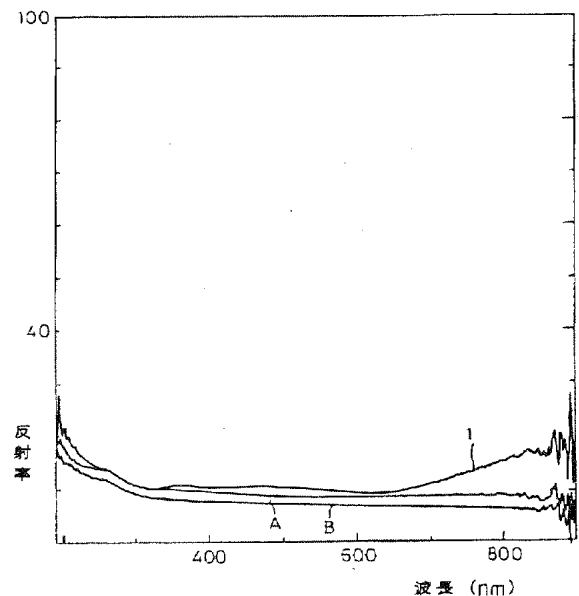
製造例5〔黒色ウレタン塗膜の製造〕

製造例3における、実施例2で得られた黒色着色材の代わりに、実施例3の(2)で得られたゲル状の黒色着色材を用いること以外には、製造例3の(2)と同様にして、黒色のウレタン薄膜を得た。

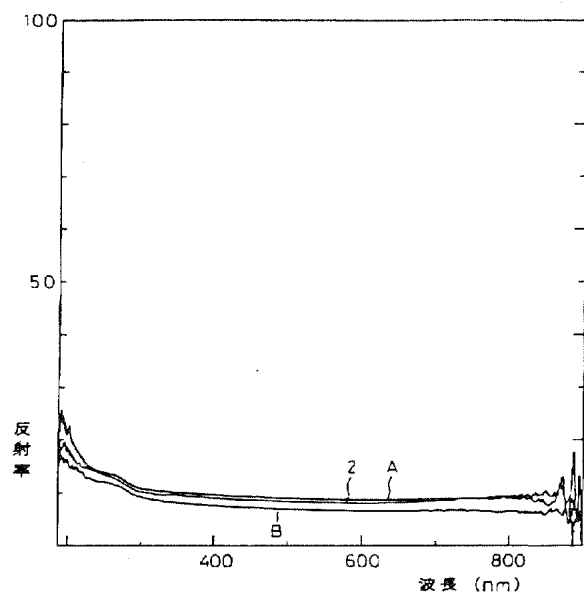
本発明の黒色着色材を用いて製造した、マスクラ、部分白髪染剤等は、いずれも官能テストの結果、「密着感」「つき」「もち」「仕上り」等の点で優れており、皮膚に対する刺激感も無く、違和感の無い黒味を発現する、今までにないメイクアップ化粧品であった。

また、本発明の黒色着色材を用いて製造したウレタン等の黒色塗膜形成材は、カーボンブラック

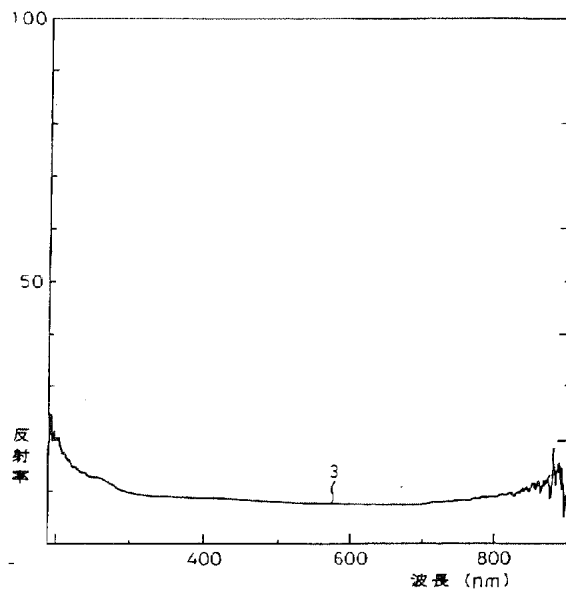
図面の浄書(内容に変更なし)



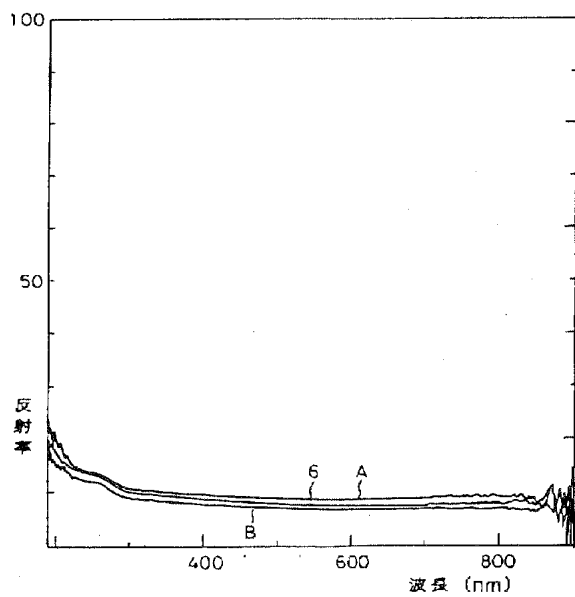
第1図



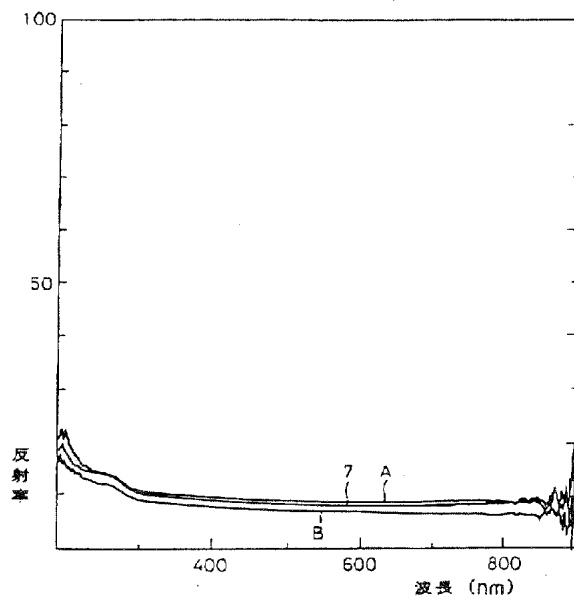
第 2 図



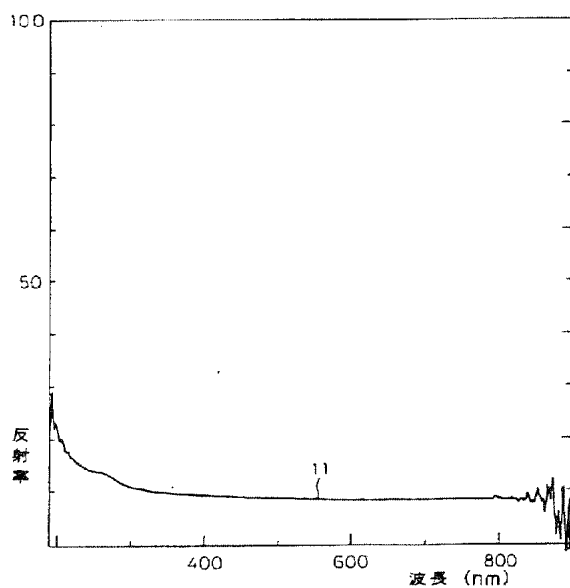
第 3 図



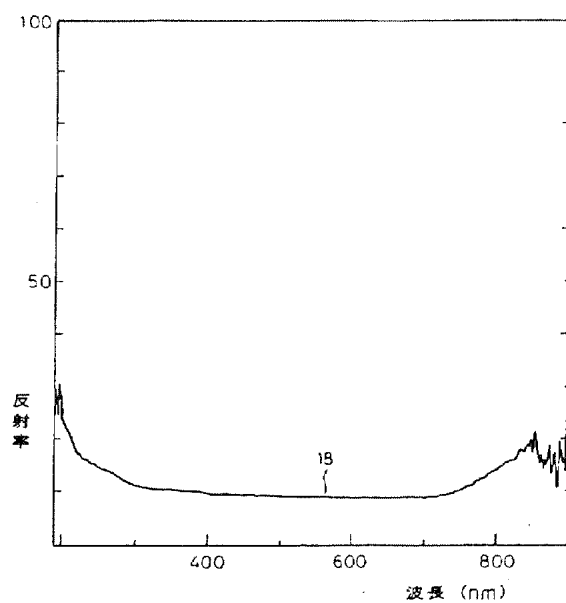
第 4 図



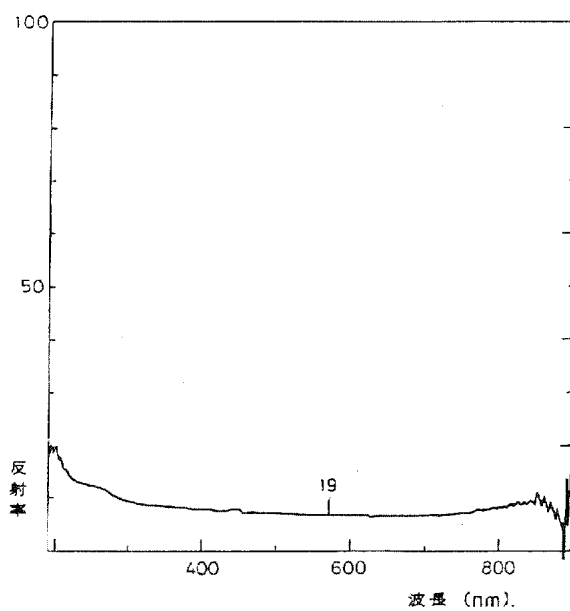
第 5 図



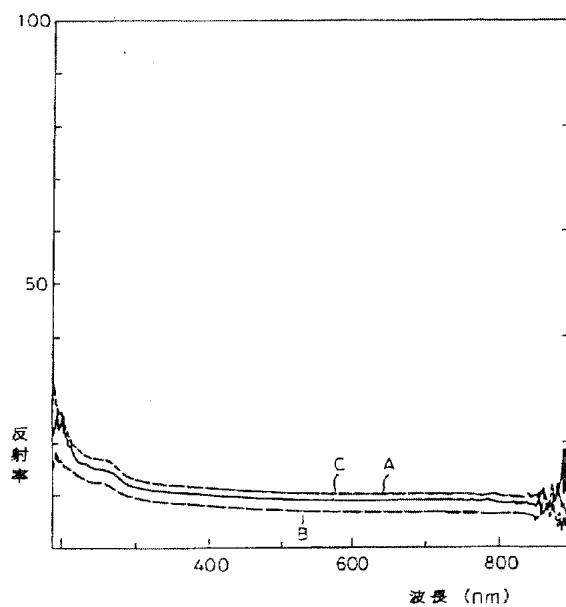
第 6 図



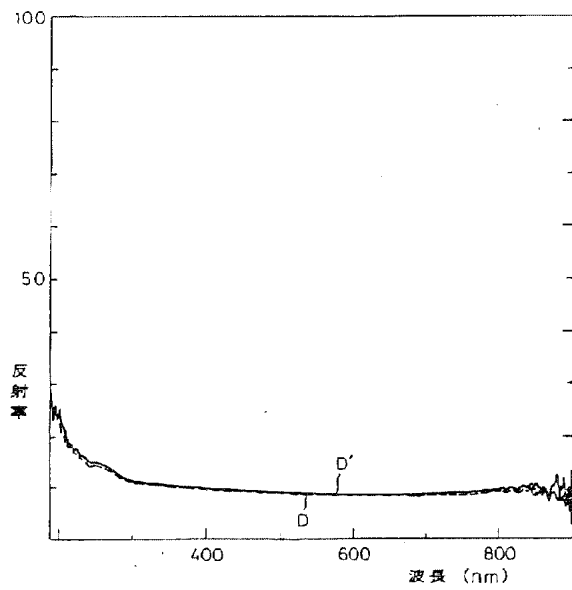
第 7 図



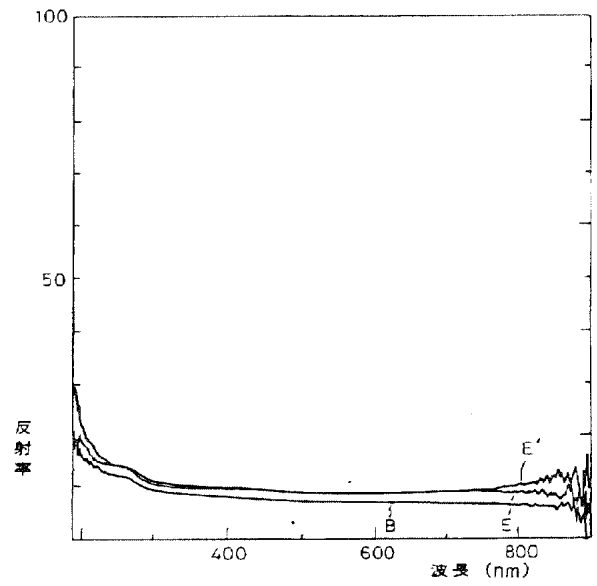
第 8 図



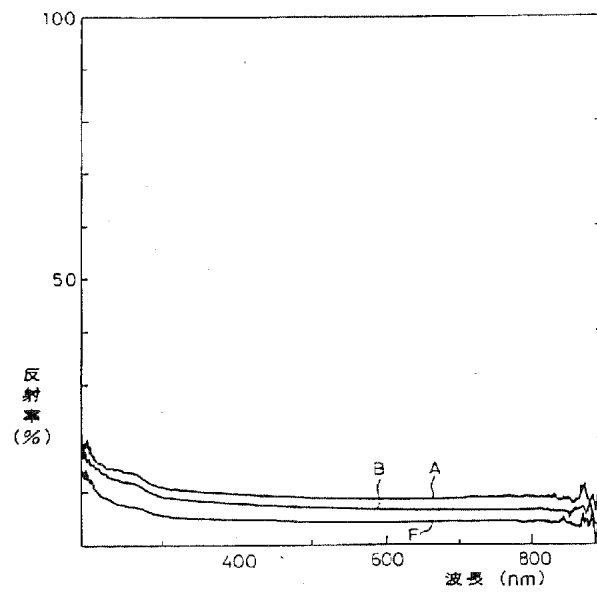
第 9 図



第 10 図



第 11 図



第 12 図

第1頁の続き

⑫発明者	下 山	佑	神奈川県南足柄市駒形新宿13番地1
⑫発明者	片 岡	邦 雄	静岡県富士市中丸210-7
⑫発明者	江 藤	栄 一	静岡県沼津市千本緑町1-25-1
⑫発明者	後 藤	ミ エ 子	神奈川県愛甲郡愛川町中津7467番地の2
⑫発明者	原	よ し 江	神奈川県伊勢原市伊勢原3丁目9番17号
⑫発明者	下 山	覚	神奈川県南足柄市駒形新宿13番地1
⑫発明者	前 田	景 子	京都府京都市下京区万寿寺通堀川東入小泉町85
⑫発明者	紺 屋	一 美	静岡県庵原郡富士川町岩渕56-1

手 続 補 正 書 (方式)

平成2年 5月 15日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿



1. 事件の表示

平成2年特許願第000002号

2. 発明の名称

黒色着色材の製造方法およびその応用

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イハラケミカル工業株式会社

名称 デンマテリアル株式会社

名称 株式会社 コスメテクノ

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

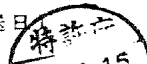
氏名 弁理士(6579) 青 木 朗

(外4名)



5. 補正命令の日付

平成2年4月17日(発送日)



6. 補正の対象

(1) 図 面

(2) 委 任 状

7. 補正の内容

(1) 図面の浄書(内容に変更なし)

(2) 委任状を追完する。

8. 添付書類の目録

(1) 浄書図面

1通

(2) 委任状

3通

(3) 印鑑証明書

1通